

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

9



JP6051563

Biblio

Page 1

Drawing

**ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER**

Patent Number: JP6051563
Publication date: 1994-02-25
Inventor(s): BABA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: ☐ JP6051563
Application Number: JP19920201403 19920728
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/107
EC Classification:
Equivalents: JP3005120B2

Abstract

PURPOSE: To enable the development faithful to an original document, i.e., latent image while preventing the adhesion of the carrier to an electrostatic latent image carrying member by specifying the magnetic characteristics of the carrier.

CONSTITUTION: The average grain size of the carrier particles is 5 to 100 μm and the bulk density is $\leq 3.0 \text{ g/cm}^3$. The intensity σ_{1000} of magnetization at 1000 oersted magnetic field of the carrier is 30 to 150 emu/cm^3 . Further, the magnetic characteristics of the carrier satisfy equations I, II. In the equations, σ_{300} denotes the intensity of the magnetization at 300 oersted magnetic field, σ_{100} denotes the intensity of the magnetization at 100 oersted magnetic field and σ_0 denotes the intensity of the magnetization at 0 oersted magnetic field. The carrier is formed of a soft magnetic material, is more preferably formed of ferrite and is further preferably formed of a ferrite having a spinel type crystal single phase. The specific resistance of the carrier is adequately in a 10^8 to $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ range.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

9

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-51563

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/107

G 0 3 G 9/ 10

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-201403

(22)出願日 平成4年(1992)7月28日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 馬場 善信

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(72)発明者 天野 靖子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(72)発明者 板橋 仁

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

(54)【発明の名称】 電子写真用キャリア

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 高精細なトナー画像を形成し得る電子写真用
キャリアを提供する。

【構成】 キャリア粒子の平均粒径が5~100μmで
あり、高密度が3.0g/cm³以下であり、該キャリ
アの磁場1000エルステッドにおける磁化の強さ(σ₁₀₀₀)は30乃至150emu/cm³であり、該キャ
リアは軟磁性材料で形成され、該キャリアの磁気特性
は、下記の式を満たす。

$$\frac{|\sigma_{1000} - \sigma_{500}|}{\sigma_{1000}} \leq 0.40$$

$$0.15 (\text{emu/cm}^3 \cdot \text{エルステッド}) \leq \frac{|\sigma_{100} - \sigma_r|}{100 (\text{エルステッド})}$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア粒子の平均粒径が5～100 μ mであり、高密度が3.0g/cm³以下であり、該キャリアの磁場1000エルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000})は30乃至150emu/cm³であり、該

$$\frac{|\sigma_{1000} - \sigma_{300}|}{\sigma_{1000}} \leq 0.40$$

$$0.15 \text{ (emu/cm}^3 \cdot \text{エルステッド)} \leq \frac{|\sigma_{100} - \sigma_r|}{100 \text{ (エルステッド)}} \quad (1)$$

【式中、 σ_{1000} は、磁場1000エルステッドにおける磁化の強さ(emu/cm³)を示し、 σ_{300} は、磁場300エルステッドにおける磁化の強さ(emu/cm³)を示し、 σ_{100} は、磁場100エルステッドにおける磁化の強さを示し、 σ_r は磁場0エルステッドにおける磁化の強さ(emu/cm³)を示す。】

【請求項2】 キャリア粒子が、Fe及びOを主要な必須元素として有するフェライトで形成され、該フェライトが、さらにLi, Be, B, C, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb及びBiからなるグループから選択される元素の少なくとも1種を含有し、Fe, O及び該グループ以外の元素の含有量が1重量%未満である請求項1の電子写真用キャリア。

【請求項3】 キャリアが、フェライトで形成され、フェライトがスピネル型結晶单相を有する請求項1または2の電子写真用キャリア。

【請求項4】 キャリアは、比抵抗が10⁸～10¹³ $\Omega \cdot$ cmを有する請求項1の電子写真用キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トナーと混合されて静電荷像現像用現像剤を構成する電子写真用キャリアに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法として米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報および特公昭43-24748号公報等に種々の方法が記載されている。これらの方法は、光導電層に原稿に応じた光像を照射することにより静電潜像を形成し、次いで、ノーマル現像の場合は、該静電潜像上にこれとは反対の極性を有するトナーと呼ばれる着色微粉末を付着させて該静電潜像を現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧あるいは

キャリアは軟磁性材料で形成され、該キャリアの磁気特性は、下記の式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする電子写真用キャリア。

【外1】

(1)

$$0.15 \text{ (emu/cm}^3 \cdot \text{エルステッド)} \leq \frac{|\sigma_{100} - \sigma_r|}{100 \text{ (エルステッド)}} \quad (2)$$

溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものである。

【0003】 該静電潜像を現像する工程は、潜像とは反対の極性に帯電せしめたトナー粒子を静電引力により吸引せしめて静電潜像上に付着させるものであるが(反転現像の場合は、潜像の電荷と同極性の摩擦電荷を有するトナーを使用)、一般にかかる静電潜像をトナーを用いて現像する方法としては大別して少量のトナーとキャリアとを混合した二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアを用いることなくトナー単独のいわゆる一成分系現像剤を用いる方法とがある。

【0004】 電子写真法は、文書複写としては一応満足できるレベルに達しているもののコンピュータの発達、ハイビジョンの発達等により、フルカラー画像の出力画像に対しては、デジタル画像処理、現像時に交番電界印加等の種々の手法により、高画質化及び高品位化が計られてきている。さらに、今後も更なる高画質化、高品位化が望まれる。

【0005】 従来、フルカラー画像を出力するには、二成分系現像剤が一般に用いられてきた。一般に二成分系現像剤を構成するキャリアは、鉄粉に代表される導電性キャリアと鉄粉、ニッケル、フェライト等の粒子の表面を絶縁性樹脂により被覆したいわゆる絶縁性キャリアに大別される。高画質化を計るために交番電界を印加する場合、キャリアの抵抗が低いと潜像電位をキャリアがリークし、良好な現像画像が得られなくなるため、キャリアとしてはある程度以上の抵抗が必要である。キャリアコアが導電性の場合、キャリアコアをコートをして用いるのが好ましい。また、抵抗がある程度高いフェライトがコア材として好ましく用いられている。

【0006】 一般に、鉄粉は、高磁気力のため、現像剤中のトナーが潜像を現像する現像領域において、現像剤の磁気ブラシが硬くなるために、ハキ目を生じたり、ガサツキ等を生じるために高画質な現像画像を得ることが困難である。そこで、キャリアの磁気力を低くして高画質化を計るためにもフェライトが好ましく用いられている。

【0007】 高品位画像を形成するために、特開昭59-104663号公報にキャリアの飽和磁化の値を50

emu/g 以下にすることで、ハキ目のない良好な現像画像を得ることができると提案されているが、飽和磁化の値をだんだん小さくしたキャリアを用いると細線の再現性は良好になる反面、磁極から離れるにしたがってキャリアが静電潜像担持体（例えば感光ドラム）上に付着する現象（キャリア付着）が顕著になってくる。

【0008】また、特公平4-3868号公報には、保磁力が300ガウス以上という、いわゆるハードフェライトをキャリアとして用いることが提案されている。しかし、これは高保磁力であるハードフェライトをキャリアとして使いこなすための系であり、現像装置の大型化が避けられない。小型高画質カラー複写機を実現するためには、固定磁芯を用いた現像剤担持体を使用することが好ましく、この場合高保磁力を有するハードキャリアは、その自己凝集性のため、かえって搬送性が悪くなるという問題がある。

【0009】以上のように、キャリア付着を防止しつつ、高画質、特にハイライトの再現性を満足するようなキャリアが待望されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決した電子写真用キャリアを提供することにある。

【0011】本発明の目的は、キャリア付着を防止しつつ、オリジナル原稿に忠実（すなわち、潜像に忠実）な現像を実施し得る電子写真用キャリアを提供することにある。

$$\frac{|\sigma_{1000} - \sigma_{300}|}{\sigma_{1000}} \leq 0.40 \quad (1)$$

$$0.15 (\text{emu/cm}^3 \cdot \text{エルステッド}) \leq \frac{|\sigma_{100} - \sigma_r|}{100 (\text{エルステッド})} \quad (2)$$

【式中、 σ_{1000} は、磁場1000エルステッドにおける磁化の強さ（ emu/cm^3 ）を示し、 σ_{300} は、磁場300エルステッドにおける磁化の強さ（ emu/cm^3 ）を示し、 σ_{100} は、磁場100エルステッドにおける磁化の強さを示し、 σ_r は磁場0エルステッドにおける磁化の強さ（ emu/cm^3 ）を示す。】

【0019】本発明のキャリアが、従来のキャリアの持つ諸問題点を改善し、キャリア付着を防ぎつつ、原稿に忠実、すなわち、潜像に忠実な現像をするキャリアを提供することができるのは、以下の理由によると考えられる。

【0020】潜像に対して忠実な現像を行うためには、現像極での磁場においてキャリアの磁化の強さを30乃至150 emu/cm^3 にすることが重要である。これは、現像極における磁場の強さは、一般に1000エルステッド程度であり、そのときのキャリアの磁化の強さ

【0012】さらに、本発明の目的は、高解像性、高ハイライト再現性、高細線再現性に優れた電子写真用キャリアを提供することにある。

【0013】さらに、本発明の目的は、高速の現像においても、キャリア付着のない高画質な画像を得る電子写真用キャリアを提供することにある。

【0014】さらに、本発明の目的は、交番電界の現像においても、キャリア付着のない高画質な画像を得る電子写真用キャリアを提供することにある。

【0015】さらに、本発明の目的は、高画質画像を得るための固定磁芯系現像剤担持体を用いた小型現像器に適用し得る電子写真用キャリアを提供することにある。

【0016】さらに、本発明の目的は、多数枚の複写によっても画像劣化のない高画質画像を維持できる電子写真用キャリアを提供することにある。

【0017】

【問題を解決するための手段および作用】本発明は、電子写真用キャリアにおいて、該キャリアの平均粒径が5～100 μm であり、高密度が3.0 g/cm^3 以下であり、該キャリアの磁場1000エルステッドにおける磁化の強さ（ σ_{1000} ）は30乃至150 emu/cm^3 であり、該キャリアは軟磁性材料で形成され、キャリアの磁気特性が下記の式（1）及び（2）を満たす電子写真用キャリアに関する。

【0018】

【外2】

が弱いことで、現像剤の磁気ブラシが短く、密になり、さらに、磁気ブラシが柔らかくなることで潜像に対して忠実な現像が達成できる。このように、磁気ブラシが短く、密で、柔らかくなることにより、特に現像剤を振動させる交番電界を印加する現像においては、現像効率が上がり、また、より高い忠実な現像ができる。また、本発明のもう一つの効果である画質の劣化を防止し、初期の高画質画像を維持できるのは、このような低磁気力のキャリアを用いることで、現像スリーブに現像剤をコートする際、規制部材付近でのキャリアブラシの磁気的な結合力が弱く、穂が柔らかいためにトナーに対してシェアを余りかけず、高画質画像を長期にわたって維持できるからである。

【0021】また、詳細な検討を行ったところ、キャリア付着は磁場の強さが0乃至300エルステッドにおいて生じやすく、そのときのキャリアの磁化の強さがある

程度高いときには起こらないことが判明した。また、キャリア附着は現像のバイアス条件にも左右され、特に交番電界による現像を行う場合、直流電界に比べ、キャリアが電荷を有すると現像され易くなり、それを現像スリーブにひきとめるには磁気力が必要となる。従って、キャリア附着を抑えるためには上記磁場における磁化の強さが必要であると考えられる。そこで本発明は、図1のヒステリシスカーブに示されるように1000エルステッドでの磁化の強さ σ_{1000} は30乃至150emu/cm³と、従来キャリアに比べ小さいながらも、0乃至1000エルステッドでの磁化の強さをすばやく立ち上げる

ことによって、0乃至300エルステッドにおける磁化の強さを強くでき、高画質化を計りつつ、キャリア附着を防ぐことができる。

【0022】また、軟磁性材料からなるキャリアを用いることで、固定磁石を配した現像スリーブを用いる現像システムにおいて、特に、高速での現像において現像剤の流動性が良好になり、搬送性に優れるためにより一層の高画質化がはかれる。

【0023】次に本発明の構成について詳細に説明す

$$0.15 \text{ (emu/cm}^3 \cdot \text{エルステッド)} \leq \frac{|\sigma_{100} - \sigma_r|}{100 \text{ (エルステッド)}} \quad (2)$$

[式中、 σ_{100} 及び σ_r は、それぞれ磁場100および0エルステッドにおける磁化の強さ(emu/cm³)を示す。] 図1のヒステリシスカーブをもって説明する。0.15(emu/cm³エルステッド)未満であると、磁化の強さの立ち上がりが遅く300エルステッドに達するまでの磁化の強さが十分でないために、キャ

$$\frac{|\sigma_{1000} - \sigma_{300}|}{\sigma_{1000}} \leq 0.40 \quad (1)$$

[式中、 σ_{1000} 及び σ_{300} は、それぞれ磁場1000および300エルステッドにおける磁化の強さ(emu/cm³)を示す。] 好ましくは、この値が0.30以下である。図2のヒステリシスカーブに示されるように0.40を越えると、本発明の如く高画質化を計りつつ、キャリア附着を防ぐという効果を両立することが困難になる。すなわち、 σ_{1000} を満足するような値をとると高画質化は、はかれる反面、キャリア附着を生じやすくなる。また、 σ_{300} を満足するような値をとると、キャリア附着は防ぐことができる反面、 σ_{1000} の値が大きくなることで、本発明のような高画質な画像を得ることが困難になる。

【0030】このように、(1)及び(2)式を同時に満足することにより、本発明の効果を十分に発揮できるものである。

【0031】なお、本発明における磁気特性の測定は、理研電子(株)製の直流磁化B-H特性自動記録装置BH-H-50を用いて行った。磁気特性値は±2キロエルステッドの磁場を作り、そのときのヒステリシスカーブより求める。サンプルは円筒状のプラスチック容器にキ

る。

【0024】本発明のキャリアは、該キャリア粒子の磁気特性が以下になることが必要である。

【0025】すなわち、磁氣的に飽和させた後の1000エルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000})は30乃至150emu/cm³であることが必要である。さらに好ましくは30乃至120emu/cm³である。150emu/cm³より大きい場合には、現像極での磁気ブラシの密度が従来とあまり変わらず、本発明のような高画質な画像が得られにくくなる。30emu/cm³未満であると、0乃至300エルステッドにおける磁気的な拘束力も減少するためにキャリア附着を生じやすい。

【0026】さらに、本発明において重要なことは、磁場0乃至100エルステッドにおける磁化の強さの立ち上がりである。従って、下記の式を満たすことが重要である。

【0027】

【外3】

リア附着に対して効果が得られにくい。

【0028】さらに、高画質な画像を得るためには、以下の式を満たすことが重要である。

【0029】

【外4】

キャリアを十分密になるようにパッキングした状態で、一定体積0.332cm³になるよう作製した。この状態で磁化モーメントを測定し、これをもって単位体積当たりの磁化の強さを求める。

【0032】本発明のキャリア粒子の平均粒径は、5〜100μmの範囲が好ましく、さらに好ましくは20〜80μmである。5μmより小さいと感光体へのキャリア附着が生じ易くなり、また、100μmを越えると現像極における磁気ブラシが粗になり、高画質な画像が得られにくい。なお、本発明のキャリアの粒径は、光学顕微鏡によりランダムに300個以上抽出し、ニレコ社製の画像処理解析装置Luzex 3により水平方向フェレ径をもってキャリア粒径として、測定する。

【0033】本発明のキャリアの嵩密度は、3.0g/cm³以下が好ましい。3.0g/cm³を越えると現像スリーブの回転により、キャリアが現像スリーブ上に磁氣的に保持される力に比べ、キャリア粒子1個にかかる遠心力が大きくなり、キャリア飛散を生じ易くなる。なお本発明のキャリアの嵩密度の測定は、JIS Z 2504に記載の方法に準じて行う。

【0034】本発明のキャリアの球形度は、2以下が好ましい。本発明のキャリアは、上記球形度が2を越えると、現像剤としての流動性が劣るようになり、現像極において磁気ブラシの形状が悪くなるために高画質なトナー画像が得られにくくなる。なお、本発明のキャリアの球形度の測定は、日立製作所(株)製フィールドエミッ

$$\text{球形度(丸さの度合いSF1)} = \frac{(\text{MX LNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4}$$

[式中、MX LNGはキャリアの最大径を示し、AREAは、キャリアの投影面積を示す。]ここで、SF1 10は1に近いほど球形に近いことを意味している。

【0036】本発明のキャリアの比抵抗は $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が適当である。 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、バイアス電圧を印加する現像方法では現像領域においてスリーブから感光体表面へと電流がリークしやすく、良好なトナー画像が得られにくい。また、 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ を越えると、低湿の如き条件下でチャージアップ現象を引き起こしやすく、濃度ウス、転写不良、カブリ等の画像劣化の原因となりやすい。なお、本発明において、比抵抗の測定には、図3の如き測定方法を用いた。20すなわち、セルAに、キャリアを充填し、該充填キャリアに接するように電極1及び2を配し、該電極間に電圧を印加し、そのとき流れる電流を測定することにより比抵抗を求める方法を用いた。上記測定方法においては、キャリアが粉末であるために充填率に変化が生じ、それに伴い比抵抗が変化する場合があります、注意を要する。本発明における比抵抗の測定条件は、充填キャリアと電極との接触面積 $S = \text{約} 2.3 \text{ cm}^2$ 、厚み $d = \text{約} 1 \text{ mm}$ 、上部電極2の荷重 275 g 、印加電圧 100 V とする。

【0037】本発明のキャリアは、鉄系の合金、例えば、鉄-シリコン系、鉄-アルミニウム系、鉄-シリコン-アルミニウム系、パーマロイ合金等一般に知られた合金を用いることができる。また、マンガン-亜鉛系フェライト、ニッケル-亜鉛系フェライト、マンガン-マグネシウム系フェライト、リチウム系フェライト等ソフトフェライトも用いることができる。本発明において好ましくは、フェライトよりなり、かつ、該フェライト粒子が周期律表IA、IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VII 40B、VII族の中から選ばれる元素を少なくとも1種類以上含有しており、かつ、その他の元素の含有量が1重量%未満であるキャリアを用いることが好ましい。

【0038】具体的には、キャリア粒子が、Fe及びOを主要な必須元素として有するフェライトで形成され、該フェライトが、さらにLi, Be, B, C, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, 50

ション走査電子顕微鏡S-800によりキャリアをランダムに300個以上抽出し、ニレコ社製の画像処理解析装置Luzex 3を用いて、次式によって導かれる形状係数を求める。

【0035】

【外5】

Pt, Au, Ti, Pb及びBiからなるグループから選択される元素の少なくとも1種を含有し、Fe, O及び該グループ以外の元素の含有量が1重量%未満であることが好ましい。

【0039】上記以外の他の元素が入ると本発明の所望の磁気特性を示すキャリアが得られにくくなり、さらに、抵抗が下がりやすくなるために好ましくない。

【0040】さらに好ましくは、スピネル構造单相を有するフェライトで形成されているキャリアが良い。このような結晶組成相を有することで、低磁場においても磁化の強さの立ち上がりを速くでき、キャリア付着を防止できると考えられる。

【0041】本発明のキャリアは、焼結法、アトマイズ法等の製造方法によって製造が可能であり、必要に応じて磁性体粒径分布をシャープにして造粒したり、焼結温度、昇温速度、加熱保持時間等をコントロールすることにより、本発明の磁気特性を持つキャリアを製造できる。

【0042】得られたキャリアを風力分級機等の分級機を用いて分級し、平均粒径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のキャリア粒子を得る等の操作を行っても良い。

【0043】また、本発明のキャリアは、前出の比抵抗コントロールを行ったり、耐久性を向上させるために、必要に応じてキャリア粒子表面を任意の樹脂でコートして用いることができる。コート樹脂としては、公知の適当な樹脂を用いることができるが、例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂等でコートして用いることができる。

【0044】本発明のキャリアと組み合わせて使用するトナーとしては、より高画質画像を得るために重量平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 10 \mu\text{m}$ を用いるのが良い。トナーの重量平均粒径は、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行う。

【0045】測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キャノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはア

ルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターT A I I型により、アパチャーとして100μアパチャーを用いて、個数を基準として2~40μの粒子の粒度分布を測定して、それから各種値を求める。

【0046】また、より高画質画像を得るために、トナーの凝集度は低い方が好ましく、30%以下が特に好ましい。なお、本発明に用いられる凝集度の測定は次のよ

$$\begin{aligned} \text{凝集度} = & \frac{(60\text{mesh残試料の重量})}{(\text{フルイにのせた試料の重さ})} \times 100 \\ & + \frac{(100\text{mesh残試料の重量} \times 3/5)}{(\text{フルイにのせた試料の重さ})} \times 100 \\ & + \frac{(200\text{mesh残試料の重量} \times 1/5)}{(\text{フルイにのせた試料の重さ})} \times 100 \end{aligned}$$

により求める。

【0049】凝集度を下げるために、該トナーにシリカ、酸化チタン、アルミナ等の流動性向上剤を内添、あるいは外添して用いることが好ましい。特に、トナーに疎水性を有する流動性向上剤を外添することが好ましい。

【0050】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を説明する。これらは本発明を何ら限定するものではない。尚、以下の配合における%及び部は重量%及び重量部を示す。

【0051】実施例1

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 55$ モル%、 $\text{MnCO}_3 = 31$ モル%、 $\text{ZnO} = 11$ モル%、 $\text{CaCO}_3 = 3$ モル%になるようにそれぞれの金属アルコキシドを秤量し、混合し、水分を蒸発させた後、粉碎を行い、これを仮焼した。その後、ボールミルにより粉碎を行い、1μm以下の磁性粒子を得た。これを造粒し、焼結を行った。このとき、昇温速度100℃/hourで、1000℃で8hour保持した。得られたキャリア粒子を分級することで平均粒径が51μmのキャリア粒子を得た。そのとき得られたキャリアの形状はほぼ球形をしており、キャリア表面は粒界も認められず表面平滑性に優れていた。また、高密度は2.72g/cm³であり、キャリア粒子の抵抗を測定したところ1.8×10⁷Ω・cmであった。このキャリアの磁気測定を行ったところ、磁気特性は、 $\sigma_{1000} = 102 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_r = 3 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_{300} = 75 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_{100} = 36 \text{ emu/cm}^3$ 、 $H_c = 5$ エルステッドであった。 $|\sigma_{1000} - \sigma_{300}| / \sigma_{1000} = 0.26$ であり、 $|\sigma_{100} - \sigma_r| / 100$ (エルステッド) = 0.33 (emu/cm³・エルステッド)であり、式(1)及び(2)を満たしていた。

うに行う。

【0047】トナーをパウダーテスター(細川ミクロン(株))に上から60mesh、100mesh、200mesh、の順でフルイを3段重ねてセットし、秤取した試料5gを静かにフルイの上にのせ、電圧170Vで振動を30秒間与え各フルイ上に残ったトナーの重さを測定し、下式に従って凝集度を算出する。

【0048】

【外6】

【0052】さらに、この磁性キャリアの表面に、スチレン-メタクリル酸2-エチルヘキシル(50/50)共重合体を流動層式コート方法により約0.7重量%コーティングした。その時のキャリアの比抵抗は6.1×10¹²Ω・cmであり、樹脂コートキャリアの磁気特性は、上述のキャリアコアと実質的に同一であった。

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂100重量部

・銅フタロシアニン顔料5重量部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩4重量部

【0053】上記材料を十分予備混合を行った後、熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1~2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に、得られた微粉碎物を分級して重量平均径が8.4μmである負帯電性のシアン色の粉体(トナー)を得た。

【0054】上記シアントナー100重量部と、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したシリカ微粉体1.0重量部とを混合して、トナー粒子表面にシリカ微粉体を有するシアントナーを調製した。

【0055】樹脂コート磁性フェライトキャリアとトナーとをトナー濃度5重量%となるように混合し二成分系現像剤を得た。これをキヤノン製フルカラーレーザー複写機CLC-500改造機を用いて画像出しを行った。このときの現像器および感光ドラムの現像領域部分の模式図を図4に示す。現像スリーブと現像剤規制部材との距離は400μmであり、現像スリーブと感光ドラムとの周速比が1.4:1であり、現像スリーブの周速は、300mm/secであり、また、現像条件は、現像極の磁場の強さ1000エルステッド、交番電界2000V_{pp}、周波数3000Hzであり、現像スリーブと感

光ドラムの距離は500 μ mとした。このとき、現像スリーブ上の現像極付近の現像ブラシの穂立ちを顕微鏡観察した結果、緻密で、穂長が短くなっていることがわかった。

【0056】画像出し試験の結果、現像スリーブ上における現像剤の供給も十分であり、ベタ画像の濃度が高く、また、ガサツキもなく、ハーフトーン部の再現性、ライン画像の再現性も良好であった。さらに、高速でのスリーブ回転にもかかわらず、キャリア飛散及びキャリアが現像される等による画像部、非画像部へのキャリア付着は認められなかった。また、現像器を200rpmのスピードで空回転を30分間行った後の、画出しにおいても、画質に関して特に問題はなく、キャリア付着はなく、非常に良好であった。

【0057】比較例1

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50$ モル%、 $\text{ZnO} = 20$ モル%、 $\text{CuO} = 17$ モル%、 $\text{Mn} = 13$ モル%になるように秤量し、ボールミルを用いて混合を行った。これを実施例1と同様にして、平均粒径が52mのキャリア粒子を得た。そのとき得られたキャリアの形状はほぼ球形をしていたが、表面には、粒界が観察された。また、高密度は2.17g/cm³であった。また、キャリア粒子の抵抗を測定したところ3.1 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。このキャリアの磁気測定を行った結果、そのときの磁気特性は、 $\sigma_{1000} = 53 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_r = 2 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_{300} = 18 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_{100} = 7 \text{ emu/cm}^3$ 、 $H_c = 5$ エルステッドであった。そのとき $|\sigma_{1000} - \sigma_{300}| / \sigma_{1000} = 0.66$ 、 $|\sigma_{100} - \sigma_r| / 100$ (エルステッド) = 0.05 (emu/cm³・エルステッド)であり、式(1)及び(2)を満足していなかった。

【0058】得られたキャリアを実施例1と同様にして表面樹脂コートした。このときの樹脂コートキャリアの比抵抗は1.5 $\times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0059】さらに、得られた磁性樹脂コートキャリアと実施例1で用いたトナーとを実施例1と同様に混合し、二成分系現像剤とした。この現像剤を実施例1と同様にして、画出し試験を行ったところ σ_{1000} の値が小さくなっているため、現像スリーブ上での磁気ブラシの密度が密で、ハーフトーン部でのガサツキもなく、また、細線の再現性に優れていたが、0乃至300エルステッドにおける磁化の強さが弱いために非画像部にキャリア付着が認められ、それに伴い非画像部でのトナーカブリが観察された。また、実施例1と同様に空回転試験を行ったところ、ハーフトーン部のガサツキは良好であったが、キャリア付着が生じていた。

【0060】比較例2

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 62$ モル%、 $\text{ZnO} = 16$ モル%、 $\text{CuO} = 22$ モル%になるように秤量し、ボールミルを用いて混合を行った。これを実施例1と同様にし

て、平均粒径が50 μ mのキャリア粒子を得た。そのとき得られたキャリアの形状はほぼ球形をしており、平滑性も優れていた。また、高密度は、2.77g/cm³であった。また、キャリア粒子の抵抗を測定したところ、4.0 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。このキャリアの磁気測定を行ったところ、そのときの磁気特性は、 $\sigma_{1000} = 214 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_r = 2 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_{300} = 113 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_{100} = 40 \text{ emu/cm}^3$ 、 $H_c = 10$ エルステッドであった。そのとき、 $|\sigma_{1000} - \sigma_{300}| / \sigma_{1000} = 0.47$ 、 $|\sigma_{100} - \sigma_r| / 100 = 0.38$ (emu/cm³・エルステッド)であり、(2)は満足していたが、式(1)を満足していなかった。

【0061】得られたキャリアを実施例1と同様にして表面樹脂コートした。このときのキャリアの比抵抗は3.2 $\times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0062】得られたキャリアと実施例1で用いたトナーとを実施例1と同様に混合し、現像剤とした。この現像剤を実施例1と同様にして、画出し試験を行ったところ現像スリーブ上での現像剤の流動性は良好であり、搬送には優れていたが、現像極における現像剤の磁気ブラシが粗くなっているのが観察され、画像上ハーフトーン部でのガサツキが見られた。また、実施例1と同様に空回転試験を行ったところ、特に、ハーフトーン部でのガサツキが見られた。

【0063】実施例2

モル比で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 58$ モル%、 $\text{NiO} = 15$ モル%、 $\text{ZnO} = 27$ モル%になるように秤量し、ボールミルを用いて混合を行った。これを焼成、粉碎、造粒を行った後、実施例1と同様にして、焼結して、平均粒径が43 μ mのキャリア粒子を得た。そのとき得られたキャリアの形状はほぼ球形をしており、表面平滑性もあった。また、高密度は、2.64g/cm³であり、また、キャリア粒子の抵抗を測定したところ、7.7 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。このキャリアの磁気測定を行った結果、そのときの磁気特性は、 $\sigma_{1000} = 54 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_r = 1 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_{300} = 48 \text{ emu/cm}^3$ 、 $\sigma_{100} = 32 \text{ emu/cm}^3$ 、 $H_c = 2$ エルステッドであった。そのとき、 $|\sigma_{1000} - \sigma_{300}| / \sigma_{1000} = 0.11$ であり、 $|\sigma_{100} - \sigma_r| / 100 = 0.31$ (emu/cm³・エルステッド)で式(1)及び(2)を満たしていた。

【0064】得られたキャリアを実施例1と同様にして表面樹脂コートした。このときのキャリアの比抵抗は1.1 $\times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0065】この磁性樹脂コートフェライトキャリアと実施例1で用いたトナーとを実施例1と同様にトナー濃度6重量%になるように混合し、現像剤とした。この現像剤を実施例1と同様にして、画出し試験を行ったところ現像スリーブ上での磁気ブラシの密度がより密にな

り、ハーフトーン部でのガサツキもなく、また、細線の再現性に非常に優れていた。さらに、キャリア付着は良好であった。また、空回転後の画像は、特にハーフトーン均一性に優れ、細線の再現性も良好であり、また、キャリア付着も特に問題なかった。

【0066】実施例 3

モル比で、Fe=17モル%、Ni=75モル%、Cu=6モル%、Cr=2モル%になるように調合し、その溶湯から水アトマイズ法を用いてキャリア粒子を得た。得られたキャリアを熱処理を行い、さらに、風力分級機により分級し、平均粒径が $45\mu\text{m}$ のキャリア粒子を得た。そのとき得られたキャリアの形状はほぼ球形をしていた。また、高密度は、 $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、キャリア粒子の抵抗を測定したところ、 $5.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。このキャリアの磁気測定を行った結果、そのときの磁気特性は、 $\sigma_{1000}=132\text{emu}/\text{cm}^3$ 、 $\sigma_r=0\text{emu}/\text{cm}^3$ 、 $\sigma_{300}=110\text{emu}/\text{cm}^3$ 、 $\sigma_{100}=76\text{emu}/\text{cm}^3$ 、 $H_c=0$ エルステッドであった。そのとき、 $|\sigma_{1000}-\sigma_{300}|/\sigma_{1000}=0.17$ であり、 $|\sigma_{100}-\sigma_r|/100=0.76$ ($\text{emu}/\text{cm}^3 \cdot \text{エルステッド}$) で式(1)及び(2)を満たしていた。

【0067】得られたキャリアに実施例1で用いた樹脂を実施例1と同様にしてコートした。このとき得られたキャリアの比抵抗は、 $9.2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0068】この磁性樹脂コートキャリアと実施例1で用いたトナーとを実施例1と同様に混合し、現像剤とした。この現像剤を実施例1と同様にして、画出し試験を行ったところ、濃度は十分で、ベタ部の均一性があり、ハーフトーン部でのガサツキがなく、また、細線の再現性に非常に優れていた。また、画像部、非画像部ともに

キャリア付着は良好で、高画質な画像を出力できた。また、空回転試験でもハーフトーン部のガサツキ、画質、キャリア付着は特に問題なかった。

【0069】実施例 4

実施例2で用いたキャリアと下記のトナーを混合して二成分系現像剤とした。

【0070】・スチレン-アクリル樹脂 100重量部
・カーボンブラック 5重量部
・ジ-tert-ブチルサルチル酸のクロム錯塩 4重量部

【0071】上記材料を実施例1と同様にして黒トナーを作製した。黒トナーの重量平均径は $7.6\mu\text{m}$ であった。

【0072】上記トナー100重量部と、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したシリカ微粉体0.7重量部とをヘンシェルミキサーにより混合して、トナー粒子表面にシリカ微粉体を有する黒トナーを調製した。

【0073】該キャリアと黒トナーとをトナー濃度6重量%となるように混合し二成分系現像剤を得た。これを実施例1と同様に画出し試験を行った。

【0074】この結果、ベタ画像の濃度も十分であり、また、ガサツキもなく、ハーフトーン再現性に優れ、特に、ライン画像の再現性が良好であった。さらに、キャリア付着は認められなかった。また、空回転試験でもハーフトーン部のガサツキ、画質は初期と比べて遜色なく、キャリア付着も問題なかった。

【0075】本発明のキャリア物性について、表1に示し、また、評価結果について表2に示した。表2中の◎は非常に良好、○は良好、△は可、×は不可を示す。

【0076】

【表1】

表 1

実施例/ 比較例No.	粒 径 (μ m)	嵩密度 (g/c cm ³)	磁性体	Hc ($\times 10^3$ Oe)	σ_{1000} (emu/c cm ³)	σ_{300} (emu/c cm ³)	σ_{100} (emu/c cm ³)	σ_{Γ} (emu/c cm ³)	$\frac{\sigma_{1000} - \sigma_{300}}{\sigma_{1000}}$	$\frac{\sigma_{100} - \sigma_{\Gamma}}{\sigma_{100}}$	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	球形度
実施例 1	51	2.72	Mn-Zn γ_1 γ_1 ト	5	102	75	36	3	0.26	0.33	6.1×10^{12}	1.10
比較例 1	52	2.17	Cu-Zn- Mn γ_1 γ_1 ト	5	53	18	7	2	0.66	0.05	1.5×10^{12}	1.08
比較例 2	50	2.77	Cu-Zn γ_1 γ_1 ト	10	214	113	40	2	0.47	0.38	3.2×10^{12}	1.06
実施例 2	43	2.64	Ni-Zn γ_1 γ_1 ト	2	54	48	32	1	0.11	0.31	1.1×10^{13}	1.06
実施例 3	45	2.90	Fe-Ni- Cu-Cr	0	132	110	76	0	0.17	0.76	9.2×10^9	1.25

表 2

実施例Na.s 及び 比較例Na.s	現像剤 流動性	初期画像					空回転30分後の画像				
		ベ タ 均 一 性	ハ ト 再 現 性	フ ー ー 再 現 性	ラ イ ン 再 現 性	キ ャ リ ア 着 付	ベ タ 濃 度	ベ タ 均 一 性	フ ー ー 再 現 性	ラ イ ン 再 現 性	キ ャ リ ア 着 付
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
比較例1	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	×
比較例2	◎	○	○	○	○	◎	◎	×	×	△	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎

評価: ◎...優 ○...良 △...可 ×...不良

【0078】

【発明の効果】本発明の電子写真用キャリアは、現像極におけるキャリアの磁気特性を低くし初期及び多数枚の複写においても高画質化を計りつつ、かつ、0～300エルステッドの如き低磁場において、キャリアの磁化の強さをすばやく立ち上げるにより、画像上にキャリア付着させない電子写真用キャリアを提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】磁気特性カーブ（ヒステリシスカーブ）を模式的に示した概略図である。横軸は、外部磁場（エルステッド）であり、縦軸は、キャリアの単位体積当たりの磁化の強さを示す。枠内に示される数値は、 $(\sigma_{100} - \sigma_r) / \sigma_{100}$ の値である。

【図2】磁気特性カーブ（ヒステリシスカーブ）を模式的に示した概略図である。横軸は、外部磁場（エルステ

ッド) であり、縦軸は、キャリアの単位体積当たりの磁化の強さを示す。枠内に示される数値は、 $(\sigma_{1000} - \sigma_{100}) / \sigma_{1000}$ の値である。

【図 3】電気抵抗の測定装置を模式的に示した概略図である。

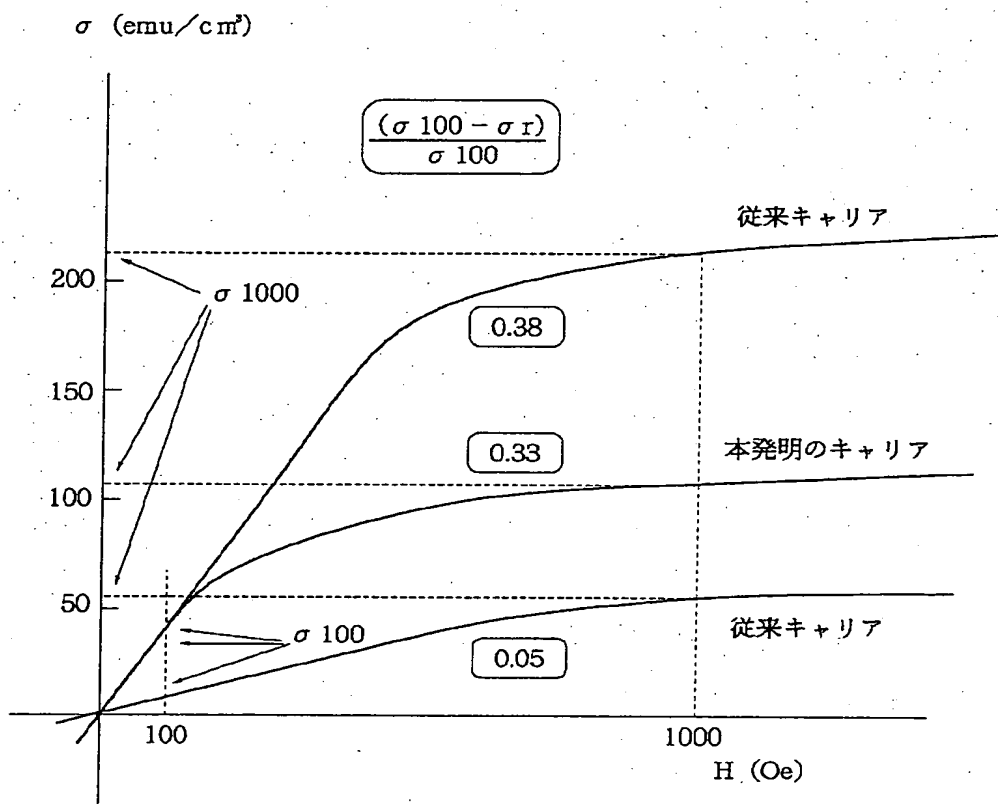
【図 4】現像装置および感光体ドラムを模式的に示した概略図である。

【符号の説明】

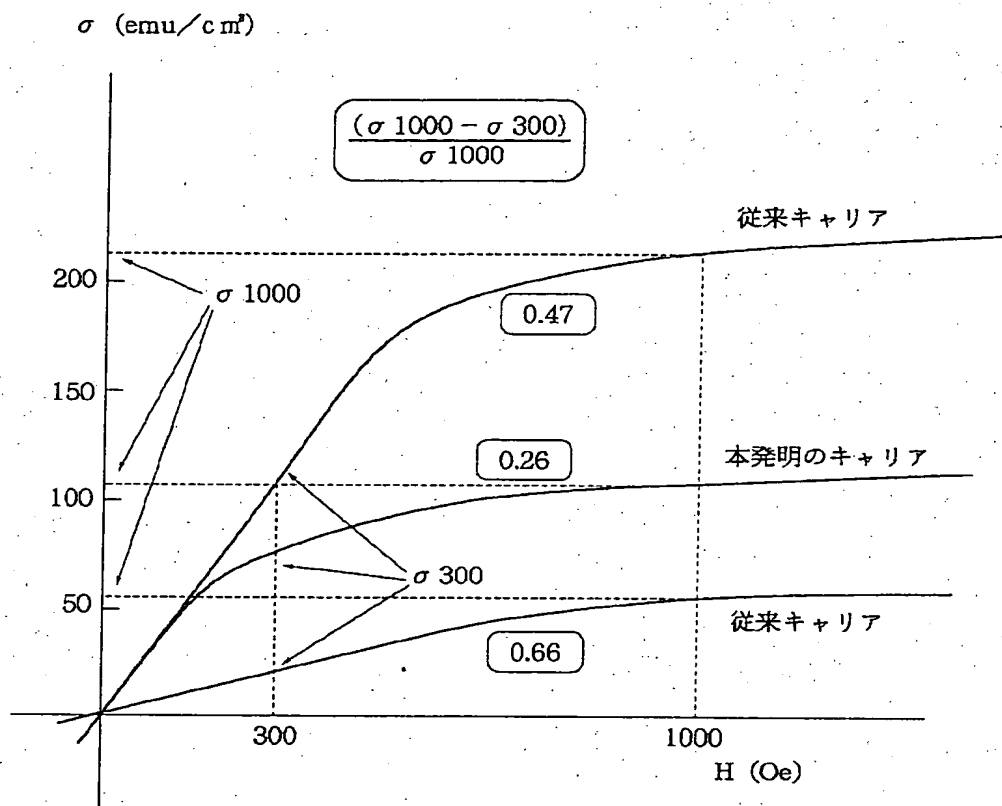
- 1 下部電極
- 2 上部電極
- 3 絶縁物
- 4 電流計
- 5 電圧計
- 6 定電圧装置
- 7 キャリア

- 8 ガイドリング
- 20 感光体ドラム
- 21 現像容器
- 22 現像剤担持体
- 23 固定磁芯
- 23 a ~ e 磁極
- 24 現像剤規制部材
- 25 キャリア返し部材
- 26 トナー
- 27 現像剤
- 30 トナー補給ローラー
- 31 現像剤搬送ローラー
- 32 現像剤攪拌ローラー
- 40 交番バイアス印加手段

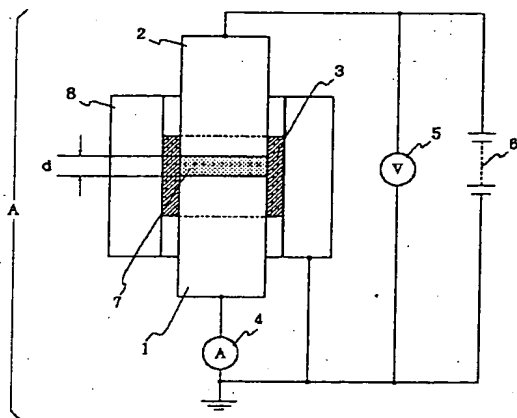
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【 図 4 】

